Beitrag zur Methodik der photographischen Absorptionsmessung im Ultraviolett mit einigen Anwendungen

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Viktor Hardung

aus Egg (Zürich)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1928

Beitrag zur Methodik der photographischen Absorptionsmessung im Ultraviolett mit einigen Anwendungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Viktor Hardung

aus Egg (Zürich)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1928

Genehmigt von der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. Hagenbach und Dr. H. Veillon.

Basel, den 2. Juli 1928.

Prof. Dr. A. L. Bernoulli
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Physica Acta, I. Jahrgang, No. 7/8.

Beitrag zur Methodik der photographischen Absorptionsmessung im Ultraviolett mit einigen Anwendungen

von Victor Hardung.

(21. VII. 28.)

§ 1. Einleitung.

Früher bediente man sich für die Untersuchung der Absorption im Ultravioletten fast ausschliesslich qualitativer Methoden (Hartley, Baly).

Heute werden mehr und mehr quantitative Methoden benützt, deren Handhabung bei einiger Übung kaum mehr Schwierigkeiten macht als die der qualitativen.

Bevor wir zur Besprechung der in dieser Arbeit verwendeten Methoden übergehen, mögen kurz die angewandten Definitionen und Bezeichnungen zusammengestellt werden. Wir verwenden der Einheitlichkeit halber die von Kayser[1]) vorgeschlagenen Symbole mit folgenden Bedeutungen:

J_0 = Auffallende Lichtintensität;
J = Einfallende Lichtintensität oder genauer J_0–Reflexionsverluste (a. d. Vorderfläche);

[1]) Handbuch der Spektroskopie, Bd. III, S. 15.

J_1 = Auf der Rückseite austretende Lichtmenge[1]);

$\frac{J_1}{J_0}$ = Durchlässigkeit ($J_1/J_0 \cdot 100$ = Durchlässigkeit in %);

$\frac{J_1}{J}$ = Durchlässigkeitsfaktor;

a = Dekadische Absorptionskonstante, definiert durch die Gleichung $J_1 = J \cdot 10^{-a\,d}$ (d = Schichtdicke).

ε_{mol} = Molare Absorptionskonstante (Absorptionskoeffizient oder Extinktionskoeffizient), definiert durch die Gleichung $J_1 = J \cdot 10^{-\varepsilon_{\text{mol}}\,c\,d}$ (c = Concentration in Gramm-Molekülen).

ε_{mol} = berechnet sich also durch die Gleichung

$$\varepsilon_{\text{mol}} = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \cdot \frac{J}{J_1} \cdot$$

§ 2. Die Messmethoden.

Für unsere Messungen benützten wir zwei im Prinzip ganz verschiedene Methoden, welche hier als Sektormethode und als Mikrophotometer-Methode bezeichnet werden sollen, aus Gründen, die weiter unten auseinandergesetzt werden.

Die „*Sektormethode*", die hier zuerst besprochen werden soll, misst das Verhältnis J/J_1 auf eine Art wie sie im wesentlichen von V. Henri verwendet wird[2]). Zwei Spektra werden dicht nebeneinander photographiert. In den Strahlengang des einen bringt man ein Absorptionsgefäss mit der zu untersuchenden Lösung, in den des andern ein gleiches Gefäss mit dem Lösungsmittel. Auf diese Weise werden die Reflexionsverluste, sowie die Absorption des reinen Lösungsmittels eliminiert. Hat man das erstere Spektrum mit einer Intensität J, das letztere mit einer Intensität J_1 aufgenommen (die Grössen J und J_1 beziehen sich dabei auf Intensitäten vor dem Eintritt in die Absorptionsgefässe), so erscheinen die beiden Spektren an den Stellen des Spektrums gleich geschwärzt, wo eben die auf die Platte auftreffenden Lichtmengen dieselben waren (bei gleicher Expositionszeit). Gleichheit kann aber an einer bestimmten Stelle im Spektrum nur eintreten, wo die Lösung gegenüber dem Lösungsmittel den Durchlässigkeitsfaktor J_1/J besitzt. Macht man eine ganze Reihe solcher Doppelaufnahmen jedesmal mit einem anderen Verhältnis J_1/J, so erhält man solche Gleichheitspunkte im ganzen untersuchten Spektralbereich. Dieselben werden mit der Lupe

[1]) Genauer die auf die Rückseite auffallende Lichtmenge, da auch hier ein Reflexionsverlust auftritt.

[2]) V. Henri, Etudes de Photochimie, Paris, Gauthier-Villars & Cie., 1919.

aufgesucht und durch einen Punkt markiert. Das Verhältnis J_1/J ist auf diese Art als Funktion der Wellenlänge bestimmt. Damit ist die Aufgabe im Prinzip gelöst. Statt der Variation der Intensität[1]) benutzt man bequemer die Variation der Belichtungszeit, indem man das sogenannte Schwarzschild'sche Schwärzungsgesetz verwendet, nach welchem die Schwärzung der photographischen Platte eine Funktion des Argumentes $J \cdot t^p$ ist, also

$$S = f(J \cdot t^p) .$$

t bedeutet die Expositionszeit, J die Intensität mit der belichtet

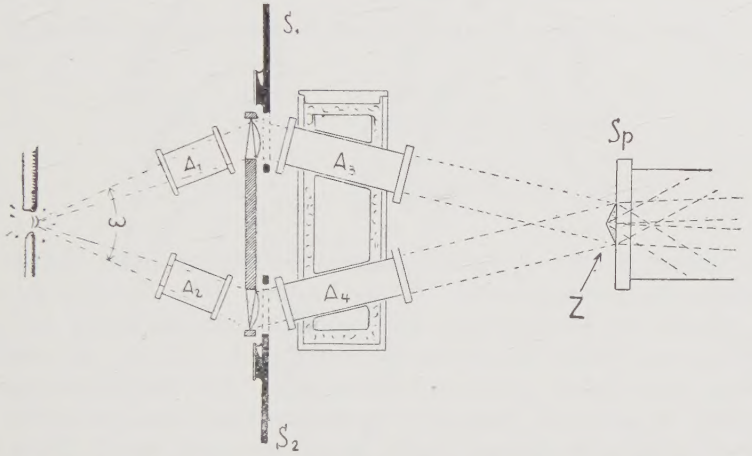


Fig. 1. Schemat. Darstellung des Sektorphotometers von Hilger, mit Absorptionsgefäss zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit.

wurde, und p ist eine Materialkonstante, die im allgemeinen wenig von eins abweicht (0,8—1,2). Nach neueren Untersuchungen ist dieselbe ebenfalls wieder eine Funktion von $(J \cdot t)$. H. M. Kellner[2]) stellt die Formel auf

$$S = m \cdot e^{\frac{-g}{\sqrt[3]{J \cdot t^{a + b\, e^{-c[\log (it)]^2}}}}}$$

$$S = f(J \cdot t^{\psi (J \cdot t)}) .$$

Für die Praxis genügt das einfachere Gesetz (wenigstens für die von uns verwendeten Platten). Für die Plattensorten „Agfa Chromoisolar" und „Hauff Ultrarapid" ergab sich $p = 1$ durch

[1]) Methode von Ch. Winter, Zeitschr. f. wiss. Photographie, **22**, 33, 1923, **22**, 125, 1921.

[2]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **24**, 79, 1926.

Vergleich mit Normalsubstanzen, die mit anderen Methoden gemessen sind.

Für die Aufnahmen wurde ein Sektorenphotometer von Hilger verwendet in Verbindung mit einem Hilger'schen Quarzspektrographen. Die Länge des Spektrums beträgt bei dem verwendeten Apparat 15,9 cm für das Gebiet zwischen 2100 und 4000 Å-Einheiten. Die Wirkungsweise dieser Einrichtung wird durch die schematische Fig. 1 veranschaulicht.

Der Öffnungswinkel des Sektors S_1 ist verstellbar. Auf einem Teilkreis kann direkt der Logarithmus des Öffnungsverhältnisses der beiden Sektoren $\frac{a_2}{a_1}$ abgelesen werden. Der Absorptionskoeffizient bei einem Punkt gleicher Schwärzung ist also gegeben durch

$$\varepsilon_{\text{mol}} = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{J}{J_1} = \frac{p}{c \cdot d} \cdot \log \frac{t_1}{t}$$

$$\varepsilon_{\text{mol}} = \frac{p}{c \cdot d} \cdot \log \frac{a_2}{a_1} .$$

Der untere Sektor S_2 besitzt konstante Öffnung. Das Gefäss A_1 enthält das Lösungsmittel, A_2 die Lösung. (Die Gefässe A_3 und A_4 dienen zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Absorption an Stelle der Absorptionsröhren A_1 und A_2; sie werden weiter unten noch genauer beschrieben). Die Belichtungszeiten werden so gewählt, dass das Spektrum des Lösungsmittels bei allen Aufnahmen immer gleich lange exponiert wird. Dies hat zur Folge, dass alle Gleichheitspunkte bei ungefähr denselben Schwärzungswerten gewonnen werden (wenigstens im selben Spektralgebiet), was schon deshalb von Vorteil ist, weil der Faktor p in Wirklichkeit noch etwas von der Schwärzung abhängt.

Das Zwillingsprisma Z vor dem Spalt Sp dient zur scharfen Trennung der beiden Spektra. Der Strahlengang ist in der Figur 1 gestrichelt gezeichnet.

Als Lichtquellen wurden sowohl Bogen als Funkenentladungen verwendet. Am vorteilhaftesten und bequemsten erwies sich ein kondensierter Funke zwischen Kohleelektroden, welche vorher mit Lösungen von Ammoniummolybdat und Urannitrat imprägniert wurden (Jones-Elektroden). Eine Funkenstrecke kann direkt vor den Apparat geschaltet werden, wie in der Figur 1 angegeben, da dieselbe in den ganzen Raumwinkel ω hinein mit gleicher Intensität strahlt. Beim Bogen ist dies nicht der Fall; man kann sich aber helfen, indem man mit einer Linse kurzer Brennweite ein reelles Bild des weit entfernten Bogens an Stelle

der direkten Lichtquelle entwirft und dieses mit einer kleinen Blende als solche verwendet.

Die Bestimmung des Plattenfaktors p wurde mit Hilfe einer Normalsubstanz durchgeführt, deren Absorptionskurve bekannt war. Verwendet wurden verdünnte Lösungen von Kaliumchromat (K_2CrO_4) in $^1/_{20}$ n. KOH. Die Absorption des Kaliumchromates ist von verschiedenen Autoren nach verschiedenen Methoden

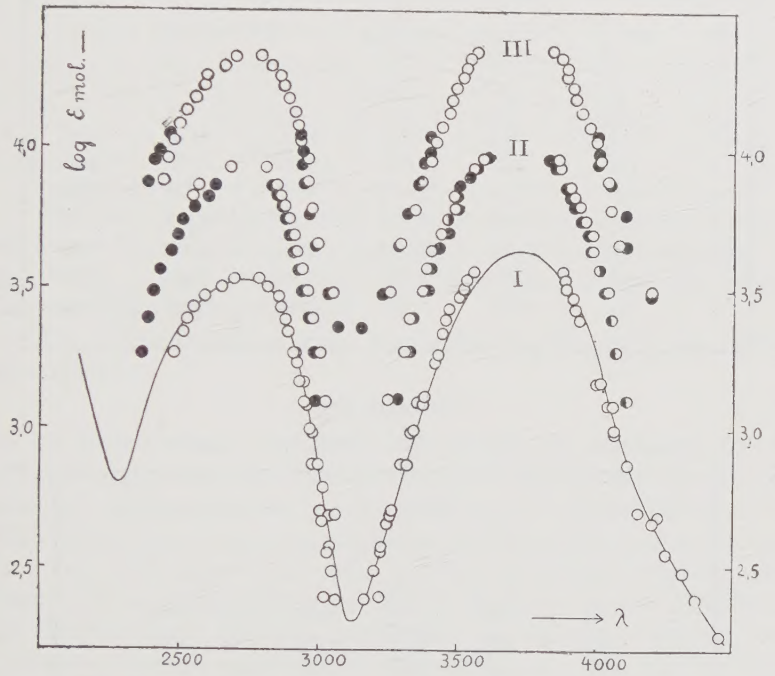


Fig. 2. Absorptionskurven von K_2CrO_4 zur Bestimmung des Plattenfaktors im Schwarzschild'schen Gesetz.

(lichtelektrische und photographische) übereinstimmend gemessen worden[1]). Fig. 2 gibt eine solche (log ε_{mol}, λ) = Kurve wieder (Kurve I). Die Kreise entsprechen den von uns gemessenen Werten; die ausgezogene Kurve ist die aus dem oben zitierten Werke übernommene. Die in der Kurve enthaltenen Resultate stammen aus zwei verschiedenen Aufnahmen. Die Übereinstimmung unter sich und mit der ausgezogenen Kurve

[1]) F. Weigert, Optische Methoden der Chemie, Akad. Verlagsgesellschaft m. b. H., Berlin.

ist befriedigend. Die verwendete Plattensorte war „Agfa Chromoisolar". Die Tabellen 1, 2 und 3 geben die numerischen Daten. Die angegebenen Wellenlängen entsprechen dabei den aufgefundenen Gleichheitspunkten.

Tabelle 1.

Absorption von K_2CrO_4 conc. $= 8{,}22 \cdot 10^{-4}$ molar $d = 1$ cm ε_{mol} = molarer Absorptionskoeffizient.

Nr.	$\log \frac{t_1}{t}$	ε_{mol}	$\log \varepsilon_{mol}$	Wellenlängen in Å		
1	0	0	—	—	—	—
2	0,2	244	2,386	4370	3170	3067
3	0,4	487	2,687	4223	3252	3062
4	0,6	730	2,864	4103	3296	2995
5	0,8	868	2,938	4063	3231	2977
6	1,0	1215	3,085	4056	3372	2956
7	1,2	1460	3,165	4002	3390	2939
8	1,5	1826	3,262	3962	3426	2916

Tabelle 2.

Absorption von K_2CrO_4 conc. $= 4{,}06 \cdot 10^{-4}$ molar $d = 1$ cm.

Nr.	$\log \frac{t_1}{t}$	ε_{mol}	$\log \varepsilon_{mol}$	Wellenlänge in Å			
1	0	0	$-\infty$	—	—	—	—
2	0,1	246	2,391	4203	3222	3026	
3	0,2	493	2,693	4154	3246	3008	
4	0,3	740	2,869	4113	3322	2979	
5	0,4	986	2,994	4063	3347	2969	
6	0,5	1235	3,092	4044	3359	2950	
7	0,6	1480	3,170	4168	3390	2931	
8	0,7	1725	3,236	3993	3420	2923	—
9	0,8	1970	3,272	3963	3433	2904	2480
10	0,9	2220	3,346	3963	3446	2884	2515
11	1,0	2460	3,391	3938	3456	2878	2536
12	1,1	2710	3,432	3922	3466	2863	2550
13	1,2	2960	3,471	3916	3501	2852	2590
14	1,3	3200	3,505	3893	3521	2815	2650
15	1,4	3450	3,538	3888	3532	2786	2695
16	1,5	3695	3,567	3883	3552	—	—
17	2,0	4930	3,940	—	—	—	—

Tabelle 3.

Absorption von K_2CrO_4 conc. $= 8{,}22 \cdot 10^{-4}$ molar
$d = 4$ cm auf derselben Platte wie die Aufnahme von Tab. 1.

Nr.	$\log \frac{t_1}{t}$	ε_{mol}	$\log \varepsilon_{mol}$	Wellenlängen in Å		
1	0	0	$-\infty$	—	—	—
2	0,2	60,8	1,784	4573	—	—
3	0,4	121,7	2,086	4473	—	—
4	0,6	182,5	2,261	4453	—	—
5	0,8	243,5	2,385	4363	3165	3077
6	1,0	204,5	2,484	4317	3205	3055
7	1,2	265,0	2,550	4253	3227	3038
8	1,5	456,0	2,659	4203	3247	3019

Da die Aufnahmen zum Teil mit verschiedenen Konzentrationen hergestellt sind, folgt aus der Übereinstimmung der ε_{mol}-Werte, dass das Beer'sche Verdünnungsgesetz bei diesen kleinen Konzentrationen gilt.

Der Schwarzschild'sche Exponent ergibt sich aus diesen Messungen zu

$$p = 1 \pm 0{,}05 .$$

Da nach der oben erwähnten Arbeit von H. M. Kellner das Schwärzungsgesetz bei intermittierender Belichtung ein anderes Resultat ergibt, als bei kontinuierlicher, so darf der oben mit Hilfe eines Lichtbogens gemessene p-Wert nicht ohne weiteres auch bei Aufnahmen mit dem Funken verwendet werden. Um einen solchen Unterschied in den p-Werten für die Belichtung mit Bogen oder Funken feststellen zu können, wurden zwei Normalaufnahmen hergestellt (diesmal mit Hauff-Ultrarapidplatten, da dieselben im äusseren Ultraviolett empfindlicher sind als Agfa-Chromoisolarplatten), die eine mit dem Bogen (Fe = Elektroden), die andere mit dem Funken ($Fe - Cd$ = Elektroden) belichtet. Auch diese beiden Aufnahmen stimmen in ihren Resultaten sowohl unter sich als auch mit den oben schon benutzten Werten anderer Autoren gut überein. Die gemessenen Werte sind in Fig. 2 (Kurve III) und den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt.

Mit dem Funken gewonnene Punkte sind mit ausgefüllten Kreisen bezeichnet. Die in der Zeichnung ausgeführte $\log \varepsilon_{mol}$-Skala bezieht sich auf Kurve 1. Die übrigen Kurven sind der Übersicht halber je um 0,4 Einheiten der Ordinate gegeneinander verschoben.

Tabelle 4.

Absorption von K_2CrO_4 conc. $= 4{,}05 \cdot 10^{-4}$ molar
$d = 1$ cm, Lichtquelle: Fe-Bogen.

Nr.	$\log \frac{t_1}{t}$	ε_{mol}	$\log \varepsilon_{mol}$	Wellenlängen in Å			
1	0						
2	0,1	247	2,393				
3	0,2	494	2,694		3050	3252	4203
4	0,3	741	2,870		2996	3293	4083
5	0,4	987	2,994		2976	3347	4053
6	0,5	1233	3,092	2432	2961	3363	4048
7	0,6	1480	3,171	2449	2942	3403	4013
8	0,7	1727	3,238	2463	2919	3420	3998
9	0,8	1975	3,296	2483	2909	3440	3978
10	0,9	2220	3,347	2517	2895	3464	3950
11	1,0	2470	3,392	2545	2871	3476	3928
12	1,1	2720	3,434	2579	2860	3494	3913
13	1,2	2965	3,472	2580	2845	3515	3896
14	1,3	3210	3,507	2646	2814	3526	3898
15	1,4	3460	3,539	2682	2779	3540	3873
16	1,5	3705	3,568			3561	3843

Tabelle 5.

Absorption von K_2CrO_4 conc. $= 8{,}22 \cdot 10^{-4}$ molar
$d = 1$ cm, Lichtquelle: Fe-Cd-Funken.

Nr.	$\log \frac{t_1}{t}$	ε_{mol}	$\log \varepsilon_{mol}$	Wellenlängen in Å			
1	0	0	—				
2	0,2	243	2,385				
3	0,3	365	2,561		3079	3154	
4	0,4	487	2,687		3036	3227	4203
5	0,6	730	2,862		2990	3288	4113
6	0,8	974	2,988	2317	2970	3319	4103
7	1,0	1217	3,085	2377	2946	3354	4052
8	1,2	1460	3,164	2400	2938	3380	4003
9	1,3	1583	3,199	2418	2928	3400	4003
10	1,5	1825	3,267	2451	2917	3400	4003

Aus den Messungen ergibt sich also folgendes: Der Faktor p hängt bei Hauff-Ultrarapidplatten nicht von der Art der Belichtung (kontinuierlich oder intermittierend) ab. Bei kontinuierlicher Belichtung ergibt sich für beide Plattensorten (Agfa-Chromoisolar und Hauff-Ultrarapid) derselbe p-Wert. Das erstere

Resultat ist nach der Arbeit von KELLNER verständlich. In Wirklichkeit haben wir nämlich auch bei Anwendung des Bogens keine kontinuierliche Belichtung, wenn wir rotierende Sektoren verwenden. Die Benutzung von Bogen und Funkenentladung kommt im wesentlichen also nur auf Anwendung zweier intermittierender Lichtquellen heraus, deren Periode verschieden ist. Nach den KELLNER'schen Untersuchungen hat aber die Änderung der Unterbrechungszahl keinen grossen Einfluss mehr auf die Gestalt der Schwärzungskurven und damit auch auf den Faktor p. Die grösste Änderung vollzieht sich beim Übergang von kontinuierlicher zur intermittierenden Belichtung bei kleiner Periodenzahl.

Beim Entwickeln der Aufnahmen wurde darauf geachtet, dass die Platten gut ausentwickelt wurden. Man darf aber ohne Bedenken denselben Entwickler mehrmals verwenden. Um dies durch ein Beispiel zu belegen, sind in Fig. 2 (Kurve II), Tabelle 6 und 7 zwei Messreihen wiedergegeben. Die zur einen gehörige Aufnahme wurde in ganz altem, oft gebrauchtem Bad entwickelt (leere Kreise), die zweite Platte in frisch angesetztem Entwickler gefüllte Kreise). Die beiden Aufnahmen geben innerhalb der Fehlergrenzen dasselbe Resultat.

Tabelle 6.

Absorption von K_2CrO_4 conc. $= 3{,}99 \cdot 10^{-4}$ molar
$d = 1$ cm, Lichtquelle: Fe-Cd-Funken.
in altem Entwickler entwickelt mit Hauff-Ultrarapidplatte.

Nr.	$\log \frac{t_1}{t}$	ε_{mol}	$\log \varepsilon_{mol}$	Wellenlängen in Å			
1	0	0	$-\infty$				
2	0,1	151	2,399	4657			
3	0,2	501	2,700	4110	3250	3020	
4	0,3	753	2,876	4070	3313	3000	
5	0,4	1002	3,001	4050	3338	2970	
6	0,5	1253	3,098	4040	3372	2955	
7	0,6	1503	3,177	4010	3390	2935	
8	0,7	1753	3,244	3988	3404	2912	
9	0,8	2002	3,302	3983	3440	2905	
10	0,9	2260	3,353	3953	3465	2882	
11	1,0	2510	3,399	3933	3485	2870	
12	1,1	2760	3,441	3920	3490	2855	2547
13	1,2	3110	3,478	3903	3510	2839	2566
14	1,3	3260	3,513				
15	1,4	3510	3,546	3870	3562	2808	2673
16	1,5	3760	3,575	3860	3690		

Tabelle 7.

Absorption von K_2CrO_4 conc. $= 3{,}99 \cdot 10^{-4}$ molar
$d = 1$ cm, Lichtquelle: Fe-Cd-Funken.
in frischem Glycinentwickler mit Hauff-Ultrarapidplatte.

Nr.	$\log \frac{t_1}{t}$	ε_{mol}	$\log \varepsilon_{mol}$	Wellenlängen in Å			
1	0	0		—	—	—	—
2	0,1	251	2,399	4670	—	—	—
3	0,2	501	2,700	4110	3290	2987	—
4	0,3	753	2,876	4070	3330	2974	2363
5	0,4	1002	3,001	4050	3341	2960	2382
6	0,5	1253	3,098	4030	3396	2935	2408
7	0,6	1503	3,177	4010	3406	2919	2422
8	0,7	1753	3,244	3980	3437	2902	2470
9	0,8	2002	3,302	3958	3466	2886	2495
10	0,9	2260	3,353	3948	3466	2872	2510
11	1,0	2510	3,399	3913	3486	2862	2549
12	1,1	2760	3,441	3903	3501	2841	2600
13	1,2	3010	3,478	3893	3509	2822	2727
14	1,3	3260	3,513	3870	3540	—	—
15	1,4	3510	3,546	3858	3570	—	—
16	1,5	3760	3,575	3823	3600	—	—

Die zweite hier verwendete „*Mikrophotometer-Methode*" ist prinzipiell von der ersten verschieden, da sie gar keine Voraussetzungen über das Schwärzungsgesetz macht. Von der Lichtquelle werden gleichzeitig vier Spektren mit verschiedener bekannter Intensität auf derselben Platte aufgenommen. Dieselben werden mit Hilfe eines abgestuften Graukeiles erhalten. Die Herstellung desselben wird weiter unten noch ausführlich beschrieben werden. Nach der Aufnahme dieser vier Spektren wird der Graukeil durch ein Absorptionsgefäss ersetzt, welches gestattet, gleichzeitig ein Spektrum der Lösung und daneben ein ungeschwächtes Normalspektrum aufzunehmen. Diese beiden Spektren werden mit genau derselben Belichtungszeit wie die Graukeilaufnahme hergestellt. Alle sechs Spektren werden dann mit dem thermo-elektrischen Registrier-Photometer von Moll ausgemessen. Das Instrument zeichnet automatisch eine Kurve auf, deren Abszisse der Wellenlänge oder besser den Abständen der einzelnen Linien des Spektrums entspricht, deren Ordinaten aber direkt den Durchlässigkeitswerten der photographischen Platte für die verschiedenen Stellen des Photogramms propor-

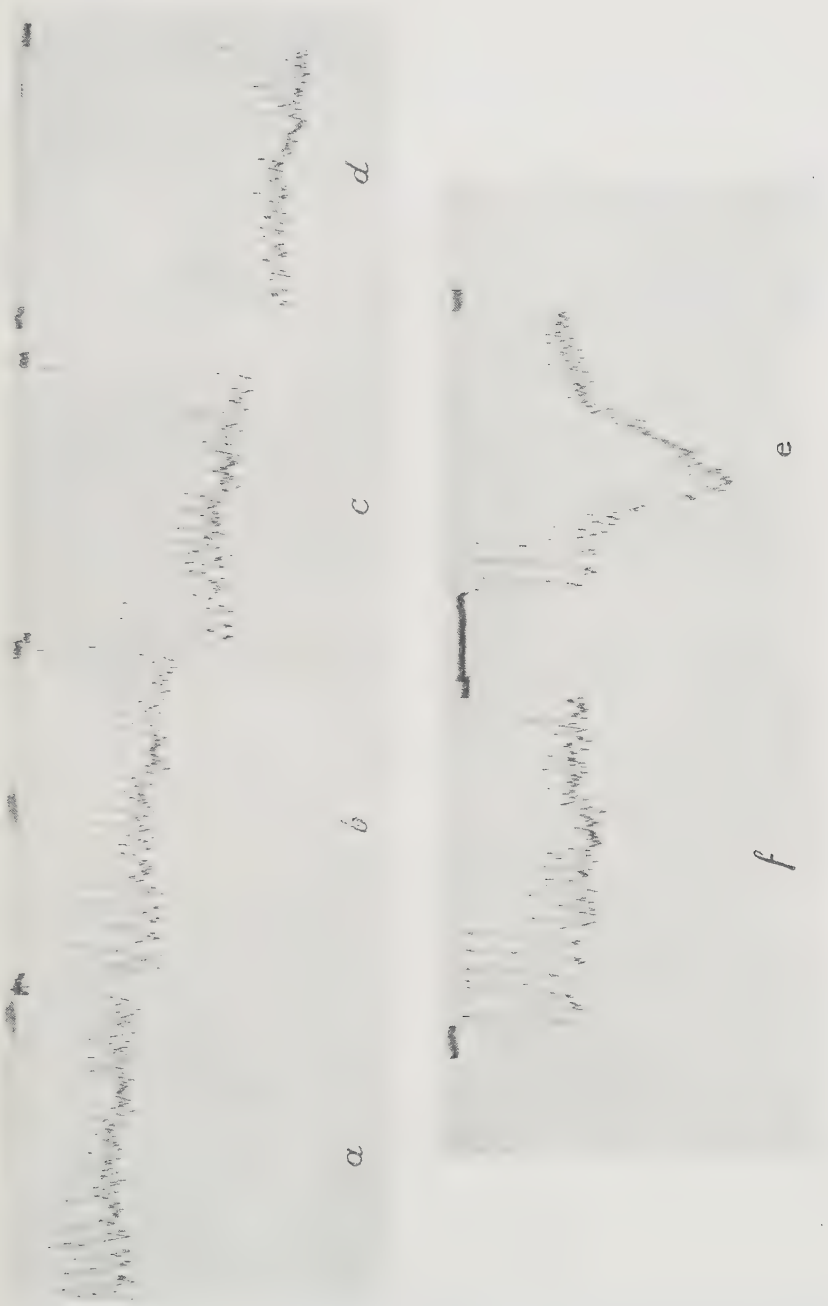


Fig. 3. Beispiel eines mit dem Mikrophotometer gemessenen Absorptionsspektrums (*a*, *b*, *c*, *d*, Aufnahme mit Stufenplatte, *e*, *f*, Lösungs- und Vergleichsspektren.)

tional sind[1]). Um einen Bezugspunkt für die Messung der Ausschläge zu haben, unterbricht man an einer Stelle den Strahlengang des Photometers und erhält so den Ordinatenwert für die Durchlässigkeit 0 (0 = Marke). Aus den Registrierkurven der vier ersten Spektren, welche mit bekannter relativer Lichtstärke aufgenommen sind, kann also durch Abstechen mit dem Zirkel für jede Wellenlänge die Intensitäts-Schwärzungskurve konstruiert werden. Geht man dann mit den ebenso gemessenen Schwärzungswerten der beiden letzten Spektren (Lösungs- und

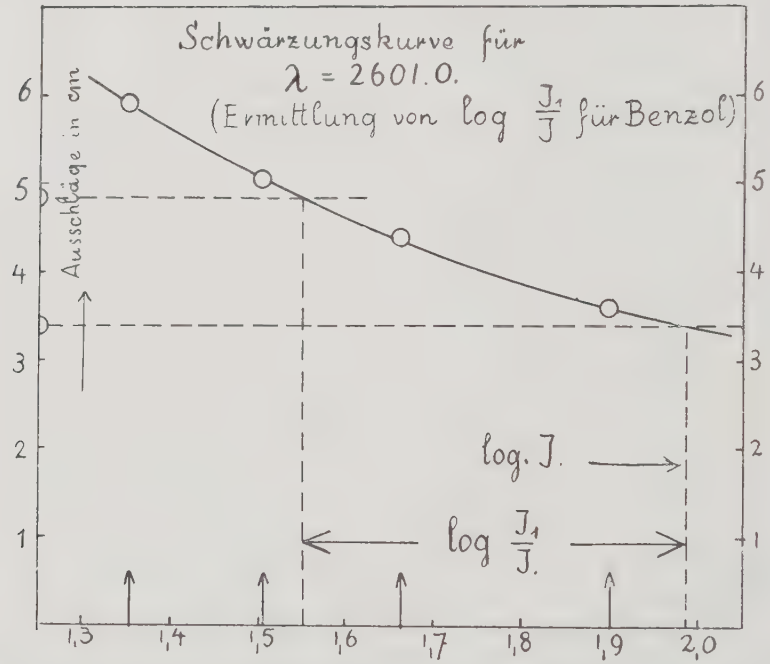


Fig. 4. Beispiel einer Schwärzungskurve (graphische Ermittlung der Absorption).

Vergleichsspektrum) in die Schwärzungskurve ein, so lässt sich das Intensitätsverhältnis derselben graphisch für jede einzelne Wellenlänge ermitteln, womit die gestellte Aufgabe gelöst ist.

Ein Beispiel einer solchen Aufnahme zeigt Fig. 3, welche sich auf einen Absorptionsstreifen des Benzols ($\lambda = 2600$ Å) bezieht. Der Aufnahme liegt das Bogenspektrum der oben er-

[1]) Die Proportionalität der Galvanometerausschläge des Registrierphotometers mit der auf das Thermoelement auffallenden Strahlung wurde geprüft durch Photometrierung eines photographischen Keils, dessen Durchlässigkeiten mit dem Densitometer von Martens gemessen sind.

wähnten „Jones-Elektroden" zugrunde. *a*, *b*, *c*, *d* stellen die vier Spektren mit bekanntem Intensitätsverhältnis dar, *e* und *f*, das Normal- und das Lösungsspektrum, deren Intensitätsverhältnis gesucht ist. Die Schwächung an der Absorptionsstelle, sowie die 0-Marken sind deutlich erkennbar. Fig. 4 gibt eine solche Schwärzungskurve, wie sie aus den Photometerausschlägen gewonnen wird.

Auf der Abszisse ist der log der Intensität aufgetragen, mit der das Spektrum aufgenommen wurde. Die zugehörigen Ordinaten sind die mit dem Zirkel abgetragenen Photometerausschläge einer bestimmten Wellenlänge von der 0-Marke an gemessen. Sie entsprechen den sechs Spektren *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*. Die mit dem Doppelpfeil bezeichnete Strecke stellt den log des gesuchten Intensitätsverhältnisses dar. Die auf der Abszissenachse angeschriebenen Zahlen geben die relativen Durchlässigkeiten des verwendeten Graukeiles in Prozenten bezw. Logarithmen derselben an (siehe auch Tab. 8, Seite 455).

Die Versuchsanordnung zeigt die schematische Fig. 5.

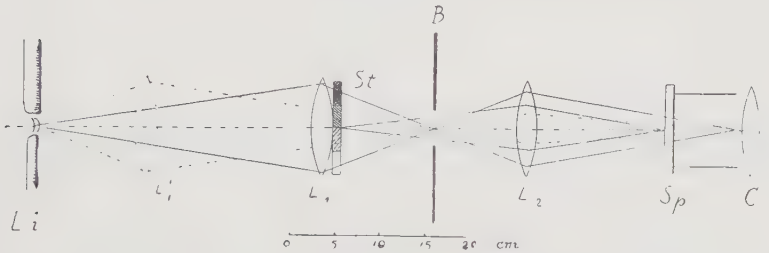


Fig. 5. Versuchsanordnung für die mikrophotometrische Messmethode.

Li = Lichtquelle;
L_1, L_2 = Quarzlinsen;
St = Stufenplatte (Graukeil);
Sp = Spalt;
C = Collimatorlinse;
B = Blende.

Mit der Linse L_1 wird die Stufenplatte homogen beleuchtet (wenn die Lichtquelle nicht zu nahe bei der Linse ist). Bei B entsteht ein reelles Bild der Lichtquelle. Die zweite Linse L_2 ist nun so angeordnet, und ihre Brennweite so gewählt, dass sie sowohl ein Bild der Stufenplatte auf dem Spalt, als auch ein zweites Bild der Lichtquelle auf der Collimatorlinse C entwirft. (Denn nur wenn auf dem Wege vom Spalt zur Collimatorlinse

kein Licht verloren geht, können die Intensitätsverhältnisse der Stufenplatte richtig wiedergegeben werden.) Bei B ist noch eine kleine Blende von ca. 2 mm Durchmesser angebracht, welche so wirkt, als ob nur ein kleiner Teil der dann nahezu als punktförmig aufzufassenden Lichtquelle verwendet würde. Wird der Stufenkeil durch ein Absorptionsgefäss ersetzt, so kann auf dieselbe Weise eine Aufnahme des Lösungs- und Vergleichsspektrums erhalten werden. (In Wirklichkeit wurde hierfür die Linse L_1 in die auf der Fig. 5 punktiert gezeichnete Lage L_1' gebracht, bei welcher aber die Lage des Bildes B erhalten bleibt. Dies geschah hauptsächlich deshalb, um bei gleicher Exposition aller Aufnahmen die Intensitäten so abzustufen, dass eine Interpolation in den Schwärzungskurven möglich war. Der Stromstärkebereich des Lichtbogens genügte dazu nicht.)

Die Konstruktion des Absorptionsrohres geht aus Fig. 6

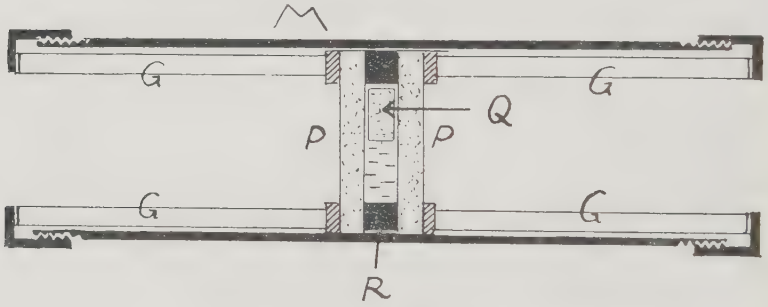


Fig. 6. Absorptionsgefäss für die Mikrophotometermethode.

hervor. Der äussere Mantel M ist ein Messingrohr mit aufschraubbaren Deckeln. Das eigentliche Absorptionsgefäss bildet ein vergoldeter Messingring R von 3,15 mm Dicke, auf dessen geschliffene Endflächen zwei Quarzplatten aufgepresst werden können. Dies geschieht durch zwei Glasröhren G, welche zur Schonung der Platten auf einer Seite mit einem Lederring versehen sind. Die an das Absorptionsspektrum scharf anstossende Vergleichsaufnahme erhält man sehr einfach durch ein kleines Quarzstückchen Q, welches die Hälfte des vom Ring gebildeten Hohlraumes ausfüllt (Schulz'scher Würfel). Auf diese Weise werden die Reflexionsverluste klein, da zwischen dem Quarzstück und den Deckplatten noch eine dünne Flüssigkeitsschicht liegt. Um die Anordnung auch im Sektorapparat verwenden zu können, wurden zwei solche Röhren hergestellt. Das Quarzstückchen wird dann weggelassen (siehe Fig. 1).

Zur Erzeugung der Intensitätskurven wurden zwei neutrale Stufenplatten hergestellt. Die eine derselben bestand aus einer Quarzplatte, auf der mit Hilfe von Kathodenzerstäubung eine dünne Platinschicht niedergeschlagen wurde. Durch sukzessives Abdecken erhält man eine in ihrer Durchlässigkeit abgestufte Platte. Die relativen Intensitäten wurden mit dem Polarisationsphotometer von Martens, das hauptsächlich für photographische Dichtemessungen konstruiert ist, gemessen. Die so erhaltenen Werte (Durchlässigkeiten) für die einzelnen Stufen sind in folgender Tabelle wiedergegeben (Tabelle 8, Spalte 2).

Tabelle 8.

Nr. der Stufe	Relat. Intensit. mit Martensphot. bei rot. L.	Relat. Int. durch Vergleich mit Ag-Stufenplatte $\lambda = 250\ \mu\mu$
0	100	
1	56,7	= 56,7 gesetzt
2	25,5	27,6
3	9,72	8,95
4	3,93	3,62
5	1,87	

Die 0te Stufe bezeichnet den unbedeckten Teil der Platte.

Die Methode des Platinabschwächers wurde von H. B. Dorgelo[1]) zur Bestimmung der Intensitätsverhältnisse von Multipletts verwendet. Eine Prüfung der Methode an einem Ca-Triplett 4456, 4435, 4425 und an einem solchen von Mg 3838, 3832, 3829, dessen Intensitätsverhältnisse bekannt sind (100:60:20), ergab gute Übereinstimmung. Da aber Dorgelo die Bestimmung der Durchlässigkeiten jeweils in dem Gebiet durchführte, in welchem sich die zu messenden Linien befanden, so schien es uns zweifelhaft, ob auch im ganzen Spektralgebiet vom äussersten Ultraviolett bis ins sichtbare Gebiet hinein die Absorption des Platins dieselbe sei. Es wurde deshalb ein weiterer Abschwächer konstruiert. Eine Schumann-Emulsion mit möglichst wenig Gelatine (ca. 1 gr auf 250 ccm Emulsion) wurde auf eine Quarzplatte gegossen. Diese Platte wurde dann unter einem gewöhnlichen photographischen Keil belichtet, entwickelt und fixiert. Die Absorption der Gelatine ist zu vernachlässigen (sie beträgt schätzungsweise 7% bei 2300 Å). Die selektive Absorption des Silbers kommt wegen der Kornbildung nicht zur Geltung. Es

[1]) Zeitschr. f. Phys. **31**, 827, 1925. Physikal. Zeitschr. **26**, 756 (1925).

ist also zu erwarten, dass eine solche Schicht sich absolut neutralgrau verhält, auch gegenüber kurzwelligem Licht. Die Durchlässigkeiten der einzelnen Stufen wurden daher ebenfalls mit dem Martens-Photometer bei rotem Licht gemessen und für das ganze Spektrum als gleich angenommen. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 9 (Spalte 2) zusammengestellt.

Tabelle 9.

Spalte 1 Nr. der Stufe	Spalte 2 Durchläss. in %		Spalte 3 Durchläss. in % für d. mittl. 4 Stufen
1	= 100 gesetzt		
2	87,0		= 100 gesetzt
3	50,6		58,2
4	35,2	oder	40,4
5	24,6		28,3
6	14,7		—

Es lag nun nahe, die beiden Abschwächer zu vergleichen. Nach der oben beschriebenen mikrophotometrischen Messmethode wurden nun die relativen Durchlässigkeiten je zweier Stufen des Platinabschwächers mit Hilfe des als richtig angenommenen Silberkeiles als Eichplatte gemessen. Diese Messungen geschahen genau so, wie die Messung irgend eines Absorptionskoeffizienten nach der Mikrophotometermethode. Der Unterschied bestand nur darin, dass an Stelle des Lösungs- und des Vergleichsspektrums die Spektren photographiert wurden, welche man durch Zwischenschaltung zweier angrenzenden Stufen des Pt-Abschwächers erhält. Das Resultat für die mittleren vier Stufen ist in Tabelle 10 wiedergegeben.

Tabelle 10.

$J_1/J_2 = 2{,}06$	$\pm 0{,}04$
$J_2/J_3 = 3{,}08$	$\pm 0{,}07$
$J_3/J_4 = 2{,}47$	$\pm 0{,}03$

Die Resultate sind für jedes Durchlässigkeitsverhältnis aus ca. 20 Messungen bei verschiedenen Wellenlängen in der Gegend von 250 A berechnet. Aus den Verhältnissen J_1/J_2, J_2/J_3, J_3/J_4 kann dann ohne weiteres das Verhältnis der Durchlässigkeiten $J_1 : J_2 : J_3 : J_4$ berechnet werden. Das Resultat dieser Rechnung ist zum Vergleich in Tabelle 8 eingetragen. Die Durchlässigkeiten für Stufe 1 sind willkürlich einander gleich gesetzt. Die für die übrigen Stufen erhaltenen Werte weichen etwas von den früher

gemessenen ab. Dies bedeutet also, dass diese Durchlässigkeiten etwas verschieden ausfallen, ob sie mit sichtbarem Licht (Martens-Photometer) oder mit ultraviolettem Licht (Mikrophotometermethode gemessen werden. Die Abweichungen betragen etwa 10%. Da nun die Mikrophotometermethode kaum mehr als etwa 10% Genauigkeit in den Absolutwerten der Absorption liefert, darf auch der Platinabschwächer ohne Bedenken verwendet werden. Die in dieser Arbeit gemachten Messungen wurden aber der Einheitlichkeit halber nur mit dem Ag-Abschwächer durchgeführt.

Ein Nachteil der Messmethode ist der, dass sie infolge der zu geringen Genauigkeit der Ausschläge des Photometers zu ungenaue Absolutwerte liefert (durchschnittlich etwa auf 10% genau, wie schon oben bemerkt). Dieselben sind zumeist verschuldet durch Schwankungen der Nullage des Spiegelgalvanometers, welche sich bei den langdauernden Photometrierungen über grössere Spektralbereiche störend bemerkbar machten, trotz stabiler Aufstellung (fliegender Boden) und sorgfältig induktionsfrei gelegter Leitungen.

Ein Vorteil bei diesen Aufnahmen ist der, dass sie auf sehr schmale Absorptionsbanden ohne Mühe angewendet werden können, wobei sich die Anwendung eines kontinuierlichen Spektrums empfehlen wird (Unterwasserfunken). Überdies wird bei der Untersuchung einzelner Absorptionslinien die Photometrierung wegen der kurzen Zeitdauer sehr viel genauer, wenn man nur die 0-Marken lang genug macht. Eine weitere Annehmlichkeit bedeutet die kurze Expositionszeit, da nur eine einzige Aufnahme gemacht wird, statt einer ganzen Serie, dadurch wird die Gefahr einer photochemischen Zersetzung des untersuchten Körpers bedeutend geringer.

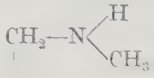
§ 3. Die Absorption des Betains und verwandter Körper.[1])

Die Betaine leiten sich von den Aminosäuren ab. Betrachten wir vorerst einen der einfachsten Vertreter derselben, die Aminoessigsäure (auch Glykokoll genannt) mit der Formel

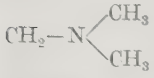
$$\begin{array}{l} CH_2{-}N{=}(H_2) \\ | \\ COOH \end{array}$$

[1]) Die Anregung zu diesem Teil der Arbeit verdanke ich meinem Freunde, Herrn Dr. H. Hurter, Neuhausen.

In dieser Formel können wir der Reihe nach die beiden H-Atome des Stickstoffs durch Alkylreste ersetzen und erhalten

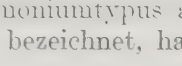


Monomethyl-aminoessigsäure = (Sarkosin)

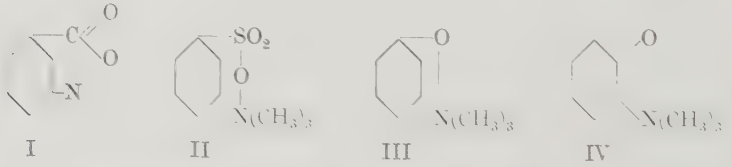


Dimethyl-aminoessigsäure

Das sich vom Ammoniumtypus ableitende *Trimethylderivat*, schlechtweg als Betain bezeichnet, hat die Formel

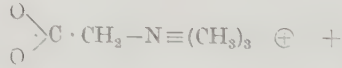


In neuerer Zeit wurden aber von Pfeiffer gegen diese Schreibweise Bedenken erhoben[1]). Der Grund ist folgender. Ausser dem hier angeführten Betain gibt es auch ähnliche Körper, die sich von aromatischen Säuren ableiten, ebenfalls im weiteren Sinne als Betaine bezeichnet und durch folgende Formeln dargestellt werden (nach der alten Schreibweise):



I II III IV

Die Stellungen I, II und III treten sonst nirgends in der Benzolchemie auf. Diesen Widerspruch löst Pfeiffer, indem er die Betaine als offene Zwitterionen auffasst. Das Molekül hätte demnach den Charakter eines elektrischen Dipols. Die Formel für das gewöhnliche bei uns untersuchte Betain würde demnach folgendermassen aussehen:

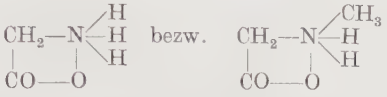


Solche Dipole in einer Lösung müssten sich durch eine Änderung der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels bemerkbar machen. Messungen in dieser Hinsicht sind von P. Walden

[1]) Pummerer, Wissenschaftl. Forschungsberichte, Organ. Chemie, Bd. III, S. 47.

und O. Werner durchgeführt worden[1]). Die gefundene Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten stützt die Pfeiffer'sche Theorie.

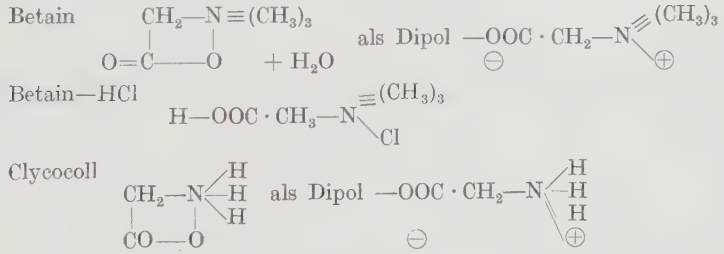
Sowohl beim Glykokoll als auch beim Sarkosin wäre eine dem Betain analoge Ringbildung möglich, etwa nach der Formel:



Lagert man an diese Derivate, sowie auch an das Betain eine HCl-Molekel an, so wird eine Ringform, wenn sie überhaupt vorhanden, sicher gesprengt. Zeigen dann die Absorptionsspektra wesentliche Verschiedenheit, so spricht dies gegen die Theorie von Pfeiffer, da sich im allgemeinen der Unterschied zwischen Ringbildung und offener Kette im Absorptionsspektrum stark bemerkbar macht. Sind hingegen die Absorptionsspektra wenig verschieden, so würde dies für die neuere Auffassung sprechen.

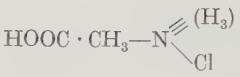
Da wir im Ammoniak einen Körper besitzen, der in ganz analoger Weise HCl anlagert, ohne indessen seine Struktur zu ändern, in dem Sinne, dass eine Ringbildung aufgelöst würde, könnte man daran denken, aus dem Verhalten der Absorption von NH_3 und NH_4Cl obigen Schluss zu verschärfen. Aus der Gleichheit der Absorption dieser Körper liesse sich schliessen, dass eine blosse Anlagerung von HCl keinen oder wenig Einfluss hat. Eine Verschiedenheit obiger Körper (des Betains usw.) in diesem Verhalten würde dann um so stärker gegen die neue Auffassung sprechen, also zugunsten einer Ringaufspaltung. Tritt aber eine starke Änderung in der Absorption bei der Anlagerung von HCl an NH_3 ein, so würde obiger Schluss entkräftet. Nach Messungen von Hartley und Robbie[2]) besitzen sowohl NH_3 wie NH_4Cl keine Absorption im Ultraviolett, so dass also obige Schlüsse nicht möglich sind.

Es wurden nun folgende Körper untersucht:



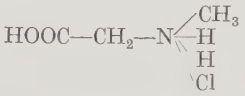
[1]) Zeitschr. für physik. Chemie, **129**, 405 (1927).
[2]) J. Chem. Soc. **77**, 318—327, 1900.

Glycocoll—HCl



Sarkosin

Sarkosin—HCl



Beim Betain liegen die Verhältnisse insofern etwas anders, als

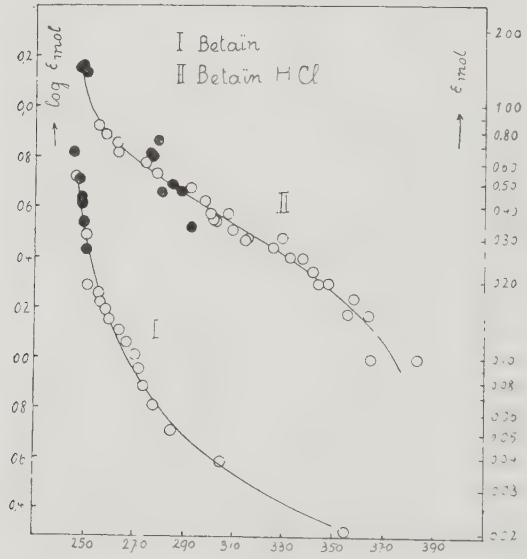
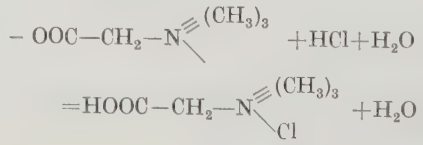
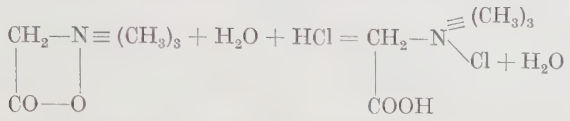


Fig. 7. Absorption von Betain (Mol.-Gew. 117,1) und Betain-HCl (Mol.-Gew. 153,57).

hier noch das Kristallwasser eine Rolle spielt, welches durch vorsichtiges Erwärmen vertrieben werden kann. Auf alle Fälle ist aber zu erwarten, dass bei der Reaktion



sich das Absorptionsspektrum weniger ändert als bei der Reaktion



da im ersteren Falle nur H_2O durch HCl ersetzt oder einfach HCl angelagert wird, im letzteren Falle dagegen eine tiefergreifende Umwandlung eintritt.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in folgenden Abbildungen Fig. 7, 8 und 9 dargestellt. Alle Messungen sind mit dem Sektorphotometer durchgeführt, ausser einigen Messpunkten

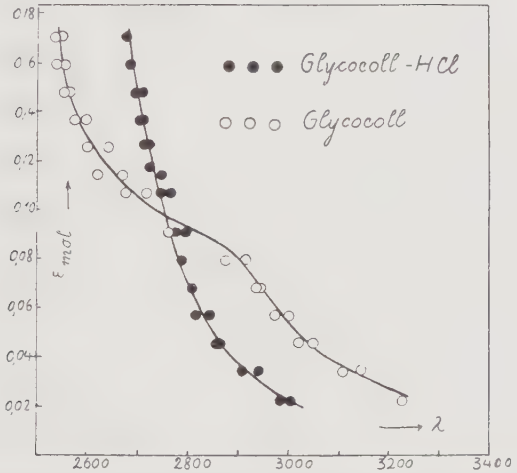


Fig. 8. Absorption von Glycocoll (Mol.-Gew. 75,05) und Glycocoll-HCl (Mol.-Gew. 111,5).

bei Betain und seinem salzsauren Salz, welche zur Kontrolle mit der Mikrophotometermethode erhalten wurden. Dieselben sind in den Kurven mit gefüllten Kreisen eingezeichnet. Die Lösungen sind durchwegs wässerige Lösungen. Die Bezeichnungen sind in der Einleitung und bei der Beschreibung der Sektormethode erklärt worden.

Aus den Kurven ist ohne weiteres der Unterschied zwischen Betain und Betain-HCl als auch zwischen Glycocoll und seinem salzsauren Salz ersichtlich. Bei Sarkosin ist der Unterschied zu gering, um sicher festgestellt werden zu können. Erschwerend bei diesen Untersuchungen war die Empfindlichkeit der Substanzen gegen ultraviolettes Licht, was durch zwei Aufnahmen

vor und nach einer etwa einstündigen Belichtung, wenigstens bei Glycocoll, festgestellt werden konnte. Die Aufnahmen wurden daher so gemacht, dass bei den Serien das eine Mal die Aufnahme mit der längsten Belichtungszeit und bei der nächsten Messung mit frischer Lösung die Aufnahme mit der kürzesten Belichtungszeit zuerst hergestellt wurden. Fallen dann die Kurven einigermassen zusammen, so kann man die Mittelkurve als richtig annehmen.

Ein Schluss auf die Pfeiffer'sche Theorie darf wohl aus diesen Aufnahmen nicht gezogen werden, erstens weil Sarkosin

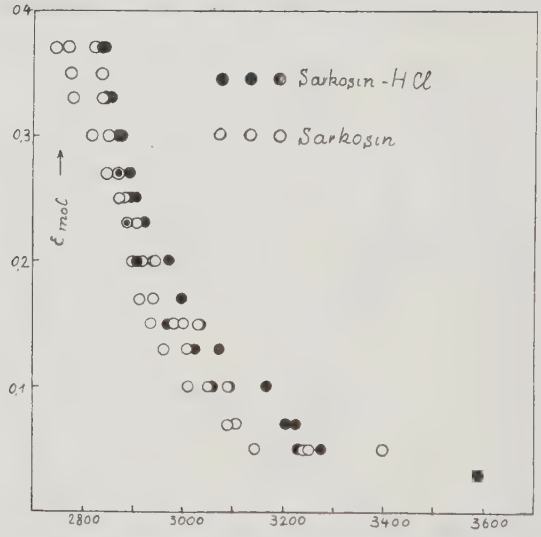


Fig. 9. Absorption von Sarkosin (Mol.-Gew. 89,066) und Sarkosin-HCl (Mol.-Gew. 125,53).

in seinem Verhalten von den übrigen Derivaten abweicht, und zweitens, weil das Verhalten der Absorption nur die Richtigkeit der einen oder andern Annahme wahrscheinlicher macht, im Gegensatz zur Messung der Dielektrizitätskonstanten, welche einen sicheren Schluss auf die Dipoleigenschaft der untersuchten Körper zulässt.

Die Präparate wurden uns von der Firma Hoffmann-La Roche A.-G. in Basel freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür wir hier nochmals bestens danken. Betain-HCl lag als festes Salz vor; die Hydrochloride der übrigen Körper wurden durch Auflösen in der berechneten Menge HCl erhalten. Bei Glykokoll war ein kleiner HCl-Überschuss vorhanden, was aber nicht schadet,

da reine HCl in diesem Gebiet sehr wenig absorbiert. Zum Schluss möge noch auf eine Arbeit von Ley[1]) verwiesen werden, wo ebenfalls Glycocoll und sein Hydrochlorid auf Absorption untersucht wurden, bei noch kürzeren Wellen, als es in dieser Untersuchung der Fall war. Auch hier wird das Hydrochlorid als stärker absorbierend gefunden.

§ 4. Messung der Absorption ultraviolettdurchlässiger Glassorten.

In den letzten Jahren hat die Anwendung ultraviolett durchlässiger Gläser auch ausserhalb des wissenschaftlichen Laboratoriums eine grosse Bedeutung gewonnen durch die Erkenntnis, dass die ultravioletten Strahlen der Sonne für alle Lebewesen nicht nur wertvoll, sondern geradezu unentbehrlich sind. Besonders für die Knochenbildung bilden dieselbe einen wesentlichen Faktor[2]). Man geht deshalb mehr und mehr dazu über, auch für Fenstergläser Sorten zu wählen, welche noch das ganze Sonnenspektrum hindurchlassen. Es wurden deshalb folgende Gläser untersucht. Das schon lange bekannte englische „Uviolglas", das „Ultravitglas" (Hersteller Dir. Schmidt, Glashüttenwerke Kunzendorf, Nieder-Lausitz), sowie das von der Firma W. C. Heräus in Hanau herausgegebene Schwarzglas (für Analysenquarzlampen), welches nur im langwelligen Ultraviolett durchlässig ist, im sichtbaren Gebiet hingegen fast vollständig absorbiert[3]). Alle Gläser wurden mit der Sektormethode quantitativ durchgemessen.

Die Reflexionsverluste können mit Hilfe der Fresnel'schen Formel für senkrechten Einfall berechnet werden. Bedeutet J_0 die auffallende, J_r die reflektierte Lichtmenge, so gilt:

$$J_r = J_0 \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$$

Bei der gegebenen Messgenauigkeit genügt es, $n = 1{,}5$ zu setzen. Wir erhalten also bei einem Übergang Glas—Luft oder Luft—Glas

$$J_r = J_0 \cdot 0{,}0398 \,,$$

also für den Reflexionsverlust rund 4% der einfallenden Strah-

[1]) Chem. Ber. Heft, 1, 1928.

[2]) C. Dorno, Schweizerische Zeitschr. f. Gesundheitspflege, **8**, 1 (1928).

[3]) Dieses Glas wurde mir von Herrn Dr. H. Hurter freundlichst zur Verfügung gestellt.

lung. Da für eine genaue Messung die vorhandenen Schichtdicken nicht immer ausreichten, wurden mehrere Gläser aufeinandergelegt, nachdem vorher ein Tropfen Wasser dazwischen gebracht war. Der Reflexionsverlust an einer Grenzstelle Glas—Wasser beträgt ungefähr 2%. Die Resultate sind in Kurven und Tabellen wiedergegeben. Zum Vergleich sind auch die Absorptionskurven zweier gewöhnlicher Fenstergläser gemessen worden. Das eine derselben (Fig. 10 Kurve *B*) entstammt der Verrerie Léon Mondron S. A., Dampremy, Belge. Die Herkunft des andern (Fig. 11, Kurve *D*) war nicht zu ermitteln.

In den Tabellen enthält die erste Kolonne die Wellenlänge, die zweite die Durchlässigkeit wie sie wirklich in Erscheinung tritt. Die dritte Kolonne die Durchlässigkeit in Prozenten, nach Abrechnung der Reflexionsverluste (Durchlässigkeitsfaktor × 100), auf eine Schichtdicke von 2 mm bezogen. In den Kurven sind letztere Werte mit Kreisen eingetragen. Die ausgezogenen Kurven stellen die Durchlässigkeit derselben Schicht dar, aber wieder unter Zurechnung der Reflexionsverluste, also die Grösse, die für die Praxis in Frage kommt. (Eine Stärke von 2 mm entspricht etwa den praktischen Bedürfnissen.)

Tabelle 11.

Durchlässigkeit des Ultravitglases.

Schichtdicke 0,209 cm 1 Glas			Schichtdicke 0,447 cm 1 Glas		
λ	D in %	D in % auf 2 mm	λ	D in %	D in % auf 2 mm
—	100,0	—	—	100,0	—
3330	79,4	90,3	3500	79,4	93,4
3040	63,0	72,4	3300	63,0	83,2
3050	50,1	58,2	3180	50,1	76,0
2930	39,8	46,6	3100	39,8	68,5
2902	31,6	37,4	3040	31,6	32,2
2880	25,1	30,3	3010	25,1	56,7
2850	20,0	24,1	2978	20,0	50,6
2825	15,8	19,3	2950	15,8	45,3
2807	12,6	15,5	2930	12,6	40,9
2790	10,0	12,4	2910	10,0	36,9
2760	7,94	9,92	2901	7,94	33,3
2758	6,30	8,02	2878	6,30	30,0
2740	5,01	6,40	2863	5,01	27,0
2735	3,98	5,15	2844	3,98	24,4
2715	3,16	4,05	2831	3,16	22,1

Tabelle 11. (Fortsetzung.)

Durchlässigkeit des Ultravitglases.

Schichtdicke 0,885 cm 2 Gläser			Schichtdicke 1,315 cm 3 Gläser		
λ	D in %	D in % auf 2 mm	λ	D in %	D in % auf 2 mm
—	100	—	—	100	—
—	79,4	98,0	3702	79,4	100
3329	63,0	92,0	3410	63,0	96,3
3226	50,1	88,3	3310	50,1	93,0
3176	39,8	84,0	3280	39,8	89,9
3121	31,6	79,7	3232	31,6	86,8
3116	25,1	75,5	3199	25,1	82,7
3083	20,0	71,7	3176	20,0	81,0
3067	15,8	68,0	3155	15,8	78,2
3049	12,6	64,4	3137	12,6	75,5
3034	10,0	61,2	3111	10,0	73,0
3012	7,94	58,1	3094	7,94	70,3
2996	6,30	55,2	3083	6,30	68,0
2980	5,01	52,4	3066	5,01	65,6
2965	3,98	49,9	3050	3,98	63,4
2950	3,16	47,2	3034	3,16	61,5

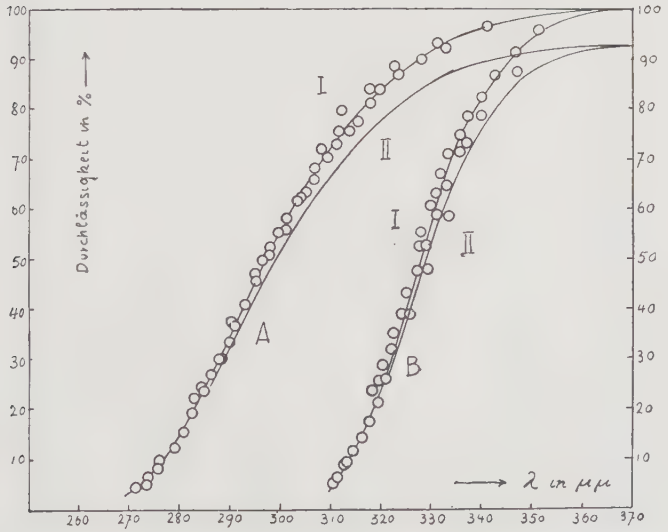


Fig. 10. Durchlässigkeitskurven für „Ultravitglas“ und belg. Fensterglas (I ohne Reflexionsverluste; II. mit Reflexionsverlusten).

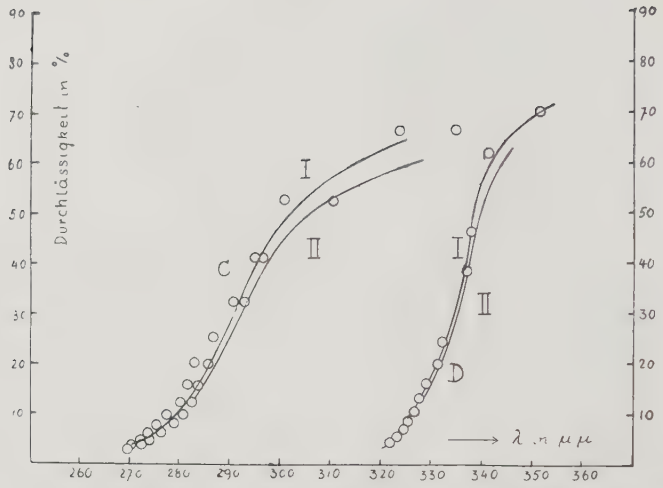


Fig. 11. Durchlässigkeitskurven für Uviolglas und gewöhnliches Fensterglas (I ohne Reflexionsverluste; II mit Reflexionsverlusten.)

Tabelle 12.

Durchlässigkeit des Uviolglases.

Schichtdicke = 0,191 cm 1 Glas			Schichtdicke = 0,191 cm 1 Glas		
λ	D in %	D in % auf 2 mm	λ	D in %	D in % auf 2 mm
—	100	—	—	100	—
—	79,4	85,3	—	79,4	85,3
3349	63,0	67,0	3186	63,0	67,0
3104	50,1	52,6	3006	50,1	52,6
2966	39,8	41,3	2950	39,8	41,3
2930	31,6	32,5	2909	31,6	32,5
—	25,9	25,5	2868	25,9	25,5
2858	20,0	20,1	2830	20,0	20,1
2837	15,8	15,7	2816	15,8	15,7
2826	12,6	12,4	2861	12,6	12,4
2808	10,0	9,72	2775	10,0	9,72
2791	7,94	7,92	2754	7,94	7,92
2765	6,30	6,16	2736	6,30	6,16
2744	5,01	4,72	2724	5,01	4,72
2725	3,98	3,72	2703	3,98	3,72
2716	3,16	2,92	2799	3,16	2,92

Tabelle 13.

Durchlässigkeit des belg. Fensterglases.

Schichtdicke=0,228 1 Glas			Schichtdicke=0,456 2 Gläser			Schichtdicke=0,912 4 Gläser		
λ	D in %	D in % auf 2 mm	λ	D in %	D in % auf 2 mm	λ	D in %	D in % auf 2 mm
—	100	—	—	100	—	—	100	—
3511	79,4	87,4	—	79,4	96,4	3632	79,4	—
3370	63,0	73,2	3471	63,0	87,2	3612	63,0	95,9
3332	50,1	58,4	3400	50,1	78,8	3466	50,1	91,3
3292	39,8	47,4	3354	39,8	71,3	3425	39,8	86,8
3258	31,6	39,0	3331	31,6	64,4	3400	31,6	82,4
3219	25,9	31,9	3312	25,9	58,2	3374	25,9	78,4
3210	20,0	26,0	3290	20,0	52,7	3358	20,0	74,6
3194	15,8	21,3	3271	15,8	47,5	3333	15,8	70,9
3176	12,6	17,4	3250	12,6	43,0	3318	12,6	68,6
3164	10,0	14,2	3242	10,0	38,8	3308	10,0	63,2
3145	7,94	11,6	3225	7,94	35,2	3298	7,94	59,6
3133	6,30	9,50	3204	6,30	31,8	3295	6,30	58,0
3127	5,01	8,77	3202	5,01	28,6	3279	5,01	55,2
3115	3,98	6,34	3197	3,98	25,4	3275	3,98	52,5
3104	3,16	5,18	3181	3,16	23,4	3246	3,16	49,9

Da das biologisch wirkungsvollste Gebiet zwischen 3100 und 2900 Å-Einheiten liegt (oder da bei Verwendung als Fensterglas nur das Sonnenspektrum in Betracht kommt, zwischen 2980 und 3100 Å), tritt die Überlegenheit der gemessenen Glassorten gegenüber den gewöhnlichen Gläsern aus den Kurven sehr deutlich hervor.

Die nächste Tabelle (Tab. 14) gibt die Durchlässigkeitswerte des Schwarzglases. In der Tabelle bedeutet D in % wieder die Durchlässigkeit in %, wie sie wirklich gemessen wird. Die nächste Kolonne den Durchlässigkeitsfaktor in % (unter Abrechnung der Reflexionsverluste an *beiden* Flächen. Die Kayser'sche Bezeichnungsweise ist hierin leider nicht genau). Das Glas ist für Fluorescenzversuche gut brauchbar, weil man nicht durch sichtbares Licht gestört wird, dasselbe wird nämlich von etwa 3900 Å an aufwärts fast vollständig ausgelöscht. In Fig. 12 sind die Verhältnisse graphisch dargestellt. Fig. 13 zeigt ein Bild der Aufnahme, weil sich wegen der grossen Kontraste hier am besten die Messmethode veranschaulichen lässt. Die Aufnahme ist mit dem Lichtbogen und Jones-Elektroden ausgeführt.

Tabelle 14.

Absorption des Schwarzglases der Firma W. C. Heraeus $d = 0{,}259$ cm.

Nr.	$\log \frac{t_1}{t}$	D in %	D % ohne Reflex.	Wellenlängen	
1	0	100	—	—	—
2	0,1	79,4	85,0	—	—
3	0,2	63,0	68,3	—	—
4	0,3	50,1	54,3	3460	3390
5	0,4	39,8	43,1	3280	3772
6	0,5	31,6	34,2	2340	3792
7	0,6	25,9	28,1	3200	3812
8	0,7	20,0	21,7	3165	3828
9	0,8	15,8	17,1	3150	3842
10	0,9	12,6	13,6	3150	3852
11	1,0	10,0	10,8	3115	3862
12	1,1	7,94	8,50	3083	3862
13	1,2	6,30	6,83	3083	3872
14	1,3	5,01	5,43	3068	3877
15	1,4	3,98	4,31	3050	3892
16	1,5	3,16	3,42	3035	3910
17	2,0	1,00	1,09	2970	3932

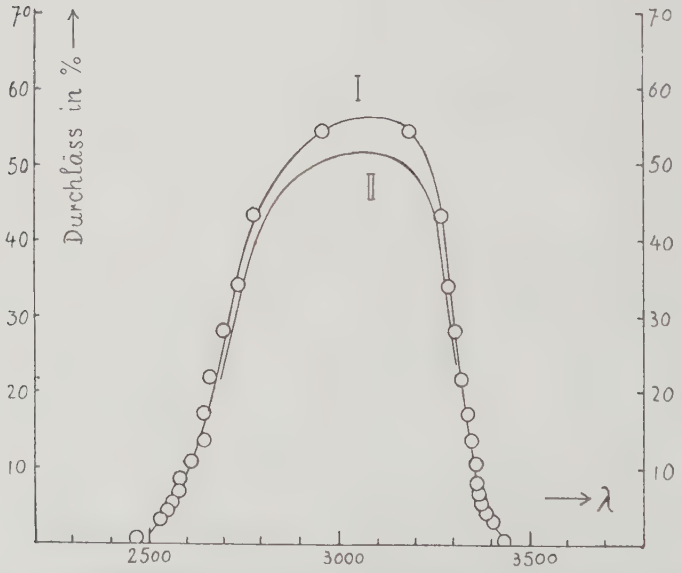


Fig. 12. Durchlässigkeitskurven für das Schwarzglas der Firma W. C. Heraeus & Co. in Hanau. (I ohne Reflexionsverluste; II mit Reflexionsverlusten).

§ 5. Die Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Temperatur.

Zum Schluss möge noch kurz über einige Versuche berichtet werden, die die Messung einer allfälligen Temperaturabhängigkeit der Absorption zum Ziele hatte. Da es bei diesen Messungen darauf ankam, eventuell recht kleine Verschiebungen der Maxima der Absorptionskurven noch nachzuweisen, schien die Anwendung der mikrophotometrischen Methode am Platz. Es wurden Messungen an Benzol, sowohl bei Zimmertemperatur (18°—20° C)

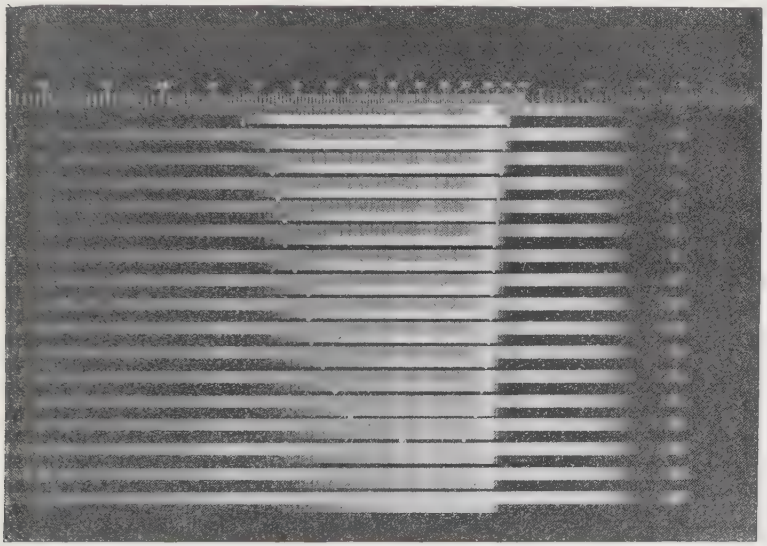


Fig. 13. Absorptionsspektrum des Schwarzglases. Die Reihenfolge der einzelnen Doppelaufnahmen von unten nach oben entspricht den Nummern in Tabelle 14. (1. Spalte.)

als auch bei —80° C durchgeführt. Als Lösungsmittel dienten hierbei Hexan und Alkohol. Die Abkühlung wurde mit CO_2 = Schnee erreicht, der mit etwas Äther übergossen wurde. Das Absorptionsgefäss ist dasselbe, welches in Fig. 6 dargestellt ist. Das ganze wurde dann noch in ein doppelwandiges Kästchen gesteckt, dessen inneres Gefäss aus Zinkblech und dessen äusserer Mantel aus weisslackiertem Sperrholz konstruiert war. Um dasselbe auch im Sektorapparat benützen zu können, waren Öffnungen für zwei Absorptionsgefässe vorgesehen. Der Zwischenraum zwischen den Wänden wurde mit Watte ausgefüllt. Von aussen konnten noch elektrisch heizbare Fensterchen aufgesetzt

werden, um ein Beschlagen der Deckplatten zu vermeiden. Die Luft innerhalb der Fenster wurde durch ein wenig Phosphorsäureanhydrit getrocknet. Die ganze Anordnung ist in Fig. 1 schematisch angedeutet. Die Messungen mit der mikrophotometrischen Methode sind in den Kurven Fig. 14 wiedergegeben.

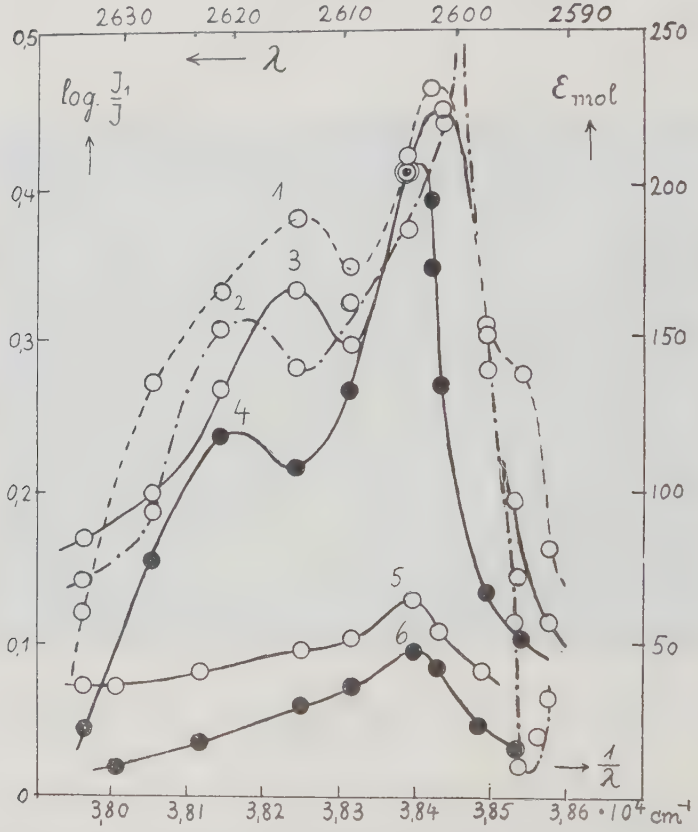


Fig. 14. Absorptionsbande des Benzols (λ = 2600 Å) bei verschiedenen Temperaturen (Kurve 1, 2, 3, 5 bei Zimmertemperatur, 4 und 6 bei − 80° C).

Die Kurven 1, 2, 3, 4 geben eine vollständige Messung der Absorptionsbande bei 2600 Å wieder. Als Abszissen sind die reziproken Wellenlängen in cm^{-1} aufgetragen, als Ordinaten links der log des Verhältnisses J_1/J, rechts der molekulare Absorptionskoeffizient. Die Ordinaten sind, wie oben beschrieben, durch Extrapolation aus den Schwärzungskurven erhalten. Die Kurven 5 und 6 stellen nur Schwärzungsdifferenzen (— Differenz

der Ausschläge des Galvanometers) zwischen den Aufnahmen mit und ohne vorgeschalteter Substanz dar, weil bei diesen Platten die Aufnahme der Schwärzungskurven misslang. Die Kurven 4 und 6 (gefüllte Kreise) entsprechen der tiefen Temperatur. Die übrigen Kurven sind bei Zimmertemperatur gewonnen. Fig. 15 stellt in Kurven zwei Aufnahmen dar, welche mit der Sektormethode gewonnen wurden. Beide Messreihen sind auf derselben Platte hergestellt. Auf eine Abhängigkeit der Temperatur kann

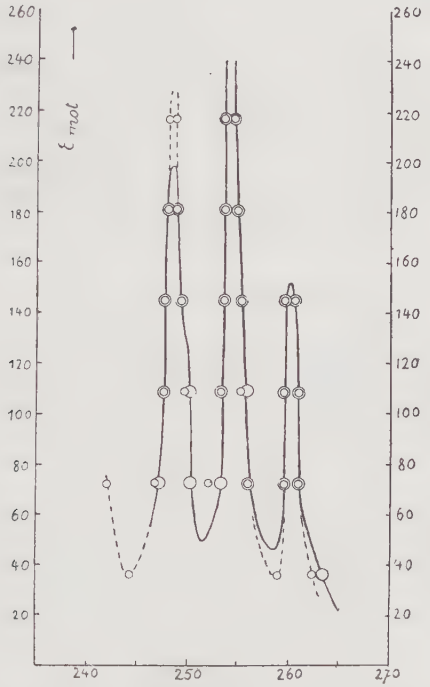


Fig. 15. Aufnahme des ganzen Benzolspektrums nach der Sektormethode bei zwei Temperaturen (+ 16° grosse Kreise, − 80° C kleine Kreise).

aus diesen Messungen nicht geschlossen werden, da die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit besonders der Mikromethode zu gering ist.

Die praktische Unabhängigkeit der Absorption von der Temperatur (wenigstens im sichtbaren und ultravioletten Gebiet) geht auch aus theoretischen Betrachtungen hervor.

Die Molekularspektren verdanken ihre Entstehung bekanntlich drei verschiedenen Ursachen; erstens Änderungen in der Anordnung der Elektronenbahnen. Diese sind mit grossen Energiesprüngen verbunden, und deshalb nach der Bohr'schen Frequenz-

bedingung mit hohen Frequenzen des ausgestrahlten Lichtes verknüpft. Die zweite Ursache ist in den Schwingungen der Atome oder Atomgruppen im Molekül zu suchen. Die Änderungen der Schwingungsenergie sind weniger gross als die Änderungen der Elektronenenergie. Die letzte Ursache endlich bildet die Rotation der Moleküle. Die zugehörigen Energieänderungen sind relativ klein. Die Frequenz irgend einer Bandenlinie kann deshalb allgemein nach der Bohr'schen Frequenzbedingung durch folgenden Ausdruck dargestellt werden:

$$h \cdot \nu = W_e - W_e' + W_s - W_s' + W_r - W_r', \qquad (1)$$

wo $W_e - W_e'$ die Differenz der Elektronenenergie vor und nach der Emission, $W_s - W_s'$ und $W_r - W_r'$ den Energiesprung der Schwingungs- bezw. der Rotationsenergie darstellt[1]).

Entsteht ein Spektrum nur durch Sprünge der Rotationsenergie, so liegt dasselbe im Ultraroten. Die Schwingungszahl wird durch folgende Formel wiedergegeben:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{h}{8\pi^2 c \cdot J}(2m + 1) \qquad (2)$$

m bedeutet hier ein ganzzahliges Vielfaches von $\frac{1}{2}$ (Rotationsquantenzahl). Die Energie der Rotation wird nach der Quantentheorie durch den Ausdruck

$$W_r = \frac{h^2 m^2}{8\pi^2 J}$$

dargestellt. Die Gleichung (2) entsteht durch Bildung der Differenz $W_r - W_r'$, wobei m sich um ± 1 ändert.

Nimmt man noch die Bohr'sche Frequenzbedingung hinzu:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{W_r - W_r'}{h \cdot c}$$

so erhält man direkt die Gleichung (2). J stellt das Trägheitsmoment der Molekel dar, c die Lichtgeschwindigkeit, h die Planck'sche Konstante. Führt die Molekel gleichzeitig noch Schwingungen aus, so überlagern sich die Wirkungen und wir erhalten für das Rotationsschwingungsspektrum die Formel

$$\frac{1}{\lambda} = \nu_0 (n_2 - n_1) + \frac{h}{4\pi^2 c \cdot J} \cdot (\pm 2m + 1)$$

[1]) Eine gute Zusammenstellung der Theorie der Bandenspektren von W. Mörikofer befindet sich im Handbuch der physikal. Optik von E. Gehrcke, Bd. 11, zweite Hälfte, erster Teil. S. 419.

oder, da der Oszillationsquantensprung nach dem Korrespondenzprinzip nie grösser als 1 sein darf,

$$\frac{1}{\lambda} = \nu_0 + \frac{h}{4\pi^2 c \cdot J} \cdot (\pm 2m + 1) . \qquad (3)$$

Man kann nun zeigen, dass dieses Rotationsschwingungsspektrum von der Temperatur abhängt[1]). Der Effekt besteht in einer Aufspaltung, der von der reinen Schwingung herrührenden Frequenz ν_0 in 2 Frequenzen $\nu' = \nu_0 + \nu$ und $\nu'' = \nu_0 - \nu$, falls nur eine Rotationsfrequenz vorhanden ist. Nach der klassischen Theorie sind unendlich viele Rotationsschwingungen vorhanden, deren Häufigkeit nach dem Maxwell-Boltzmann'schen Gesetz auf die verschiedenen Frequenzen verteilt ist. Wir erhalten also rechts und links von der Frequenz ν_0 zwei Intensitätsmaxima. Nach der Quantentheorie wird diese stetige Kurve nach Gleichung (3) in mehrere scharfe Einzelmaxima (Bandenlinien) aufgelöst, etwa so wie sie Fig. 16 darstellt.

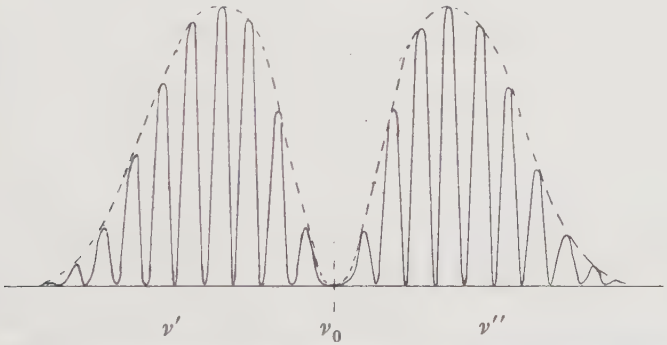


Fig. 16. Schematische Darstellung einer Rotationsschwingungsbande.

Der Abstand der beiden Maxima lässt sich nun mit Hilfe der Maxwell'schen Energieverteilung als Funktion der Temperatur darstellen. Die Frequenzen ν' und ν'' werden dann durch folgende Gleichungen dargestellt:

$$\nu' = \nu_0 + \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{kT}{J}} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{kT}{J}}$$

$$\nu'' = \nu_0 - \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{kT}{J}} \qquad \frac{1}{\lambda''} = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{kT}{J}}$$

[1]) Cl. Schaefer, Einführung in die theoret. Physik, Bd. 2, S. 533. Berlin 1921, Vereinigung wissenschaftl. Verleger.

ν_0 bedeutet hier diejenige Frequenz, die der Rotationsquantenzahl $-\frac{1}{2}$ oder $+\frac{1}{2}$ entspricht, also, dem unerlaubten Quantensprung $-\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}$ oder $+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$. Die betreffende Linie fällt also aus (sog. Störungsstelle). J stellt das Trägheitsmoment dar in bezug auf eine Axe, die senkrecht steht auf der Schwingungsrichtung des Moleküls (als Oszillator gedacht). k ist die Boltzmann'sche Konstante, h das Planck'sche Wirkungsquantum.

Für das hier untersuchte Benzol ist

$$\lambda_0 \simeq 2600 \text{ Å}^{1}) \quad \frac{1}{\lambda_0} = 3{,}843 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}.$$

J ist von der Grössenordnung $30 \cdot 10^{-40}$ [2]). Der Abstand der beiden Maxima berechnet sich bei Zimmertemperatur (290° abs.) zu

$$\Delta \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k T}{J}}$$

$$= \frac{1}{3{,}14 \cdot 3 \cdot 10^{10}} \sqrt{\frac{1{,}372 \cdot 10^{-16} \cdot 290}{30 \cdot 10^{-40}}} = 38{,}8 \text{ cm}^{-1}$$

für -80^0 Cels. ($= 193^0$ abs.) aber zu

$$\Delta \left(\frac{1}{\lambda}\right) = 3{,}88 \cdot \sqrt{\frac{193}{290}} = 31{,}6 \text{ cm}^{-1}.$$

Schon die Abstände der beiden Maxima sind so gering, dass es unmöglich ist, sie bei einem Lösungsspektrum zu messen (beträgt doch die Wellenlängendifferenz nur etwa 2,6 Å). Noch aussichtsloser ist es, deshalb den Einfluss der Temperatur feststellen zu wollen. (Die beiden Maxima verschieben sich bei den verwendeten Temperaturen um ca. 0,23 Å gegeneinander.)

Bei dieser Betrachtung wird aber das Maxwell-Boltzmann'sche Prinzip nur auf die Rotationsbewegung angewendet. Es wäre aber auch denkbar, dass die Schwingungen der Atome oder Atomgruppen im Molekül durch die Temperatur beeinflusst werden könnten. Bekanntlich beruht ja die klassische Theorie der Dispersion und Absorption auf der Annahme solcher intramolekularer Schwingungen (Dipolmodell). In einem zusammenfassenden Artikel über die Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften[3]) wird von Debye bewiesen, dass eine

[1]) Die Hauptenergie stammt hier natürlich vom Elektronensprung.

[2]) V. Henri, Structure des Molécules, pag. 110. Librairie Scientifique, J. Hermann, Paris, 1925.

[3]) Marx, Handbuch der Radiologie, Bd. VI, S. 597.

allfällige Temperaturbewegung der Ladungen *im Molekül* gemäss dem Maxwell-Boltzmann'schen Prinzip keinen Einfluss auf das mittlere elektrische Moment eines Teilchens ausübt und dass aus diesem Grunde die klassische Theorie der Dispersion und Absorption keine Abhängigkeit von der Temperatur ergibt. Wohl aber hängt bei Dipolsubstanzen (d. h. bei solchen Molekülen, die schon im normalen unangelegten Zustand ein elektrisches Moment besitzen), die molekulare Polarisation von der Temperatur ab, doch nicht im Gebiete optischer Wellen, sondern im Bereiche kurzer elektrischer Wellen, von der Grössenordnung eines cm.

Aus diesem Grunde, und weil eine etwaige experimentell ermittelte Temperaturabhängigkeit auch auf chemische Ursachen zurückgeführt werden kann (Assoziation, Polymerisation, Hydratation usw.) wurde von weiteren Versuchen in dieser Richtung abgesehen.

Zusammenfassung der Resultate.

Die schon früher von Henri angegebene und im Sektorphotometer von Hilger vereinfachte Methode der Absorptionsmessung im Ultraviolett wird auf ihre Genauigkeit und Reproduzierbarkeit hin untersucht und als brauchbar erwiesen.

Zur Kontrolle der Sektormethode und um ein grösseres Auflösungsvermögen zu erreichen, wird eine photographische Methode angegeben, welche erlaubt, an jeder Stelle des Spektrums, die photographische Schwärzungskurve aufzunehmen und aus derselben durch graphische Interpolation das Intensitätsverhältnis zweier Spektren für jede beliebige Wellenlänge ohne Kenntnis des Schwärzungsgesetzes zu ermitteln.

Die beiden Methoden wurden auf folgende Probleme angewendet.

1. Auf einen Versuch, die Pfeiffer'sche Theorie der Betainstruktur zu stützen. Die Messungen an Betain, Glykokoll, Sarkosin und den entsprechenden HCl-Verbindungen sprechen weder für noch gegen die Theorie. Es wurden beide Messmethoden verwendet.

2. Auf eine Messung der Absorption ultraviolettdurchlässiger Gläser („Uviolglas", Ultravit-Glas"). Der Vergleich mit gewöhnlichem belgischen Fensterglas fällt sehr zugunsten des neuen Ultravit- und Uviolglases aus, wovon das Ultravitglas das überlegenere ist. Im Gebiet um 3000 Å beträgt seine Durchlässigkeit noch 50%, wo gewöhnliches Fensterglas überhaupt

undurchlässig ist. Die Messungen wurden nur mit der Sektormethode ausgeführt.

3. Als letztes Problem wird versucht, eine Abhängigkeit des Benzolspektrums von der Temperatur nachzuweisen, jedoch mit negativem Resultat. Die Aufnahmen wurden nach beiden Methoden hergestellt, wobei das Auflösungsvermögen der zweiten Methode hervortrat.

Die beiden Methoden geben übereinstimmende Resultate, innerhalb ihrer Fehlergrenzen.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Basel unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, ihm an dieser Stelle für sein stets förderndes Interesse an derselben meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Ebenso danke ich auch meinem Freunde, Herrn Dr. H. Hurter für seine Anregungen und Ratschläge zum chemischen Teil dieser Arbeit, sowie für die aufgewendete Mühe bei der Beschaffung der Substanzen.

Basel, Physikalische Anstalt der Universität.

Lebenslauf.

Geboren bin ich, Victor Stephan Maria Hardung, in St. Gallen am 14. August 1900 als Sohn des im Juli 1919 verstorbenen Schriftstellers und Redaktors Dr. Victor Hardung und seiner Gattin geb. Gertrud Mück. Die Primarschule besuchte ich in St. Gallen und Mörschwil, von einer kürzeren Unterbrechung abgesehen, die ich im Landerziehungsheim Hof-Oberkirch zubrachte. Darauf ging ich 1913 in die St. Gallische Kantonsschule (humanistisches Gymnasium), wo ich im Frühling 1920 die Maturitätsprüfung bestand. Da es mein Wunsch war, mich der Künstlerlaufbahn zu widmen, zog ich 1920 nach Basel, wo jetzt auch meine Mutter wohnt, um an der dortigen Gewerbeschule das Zeichenlehrerdiplom zu erwerben, daneben besuchte ich noch Vorlesungen über Kunstgeschichte. Zu diesem Zweck liess ich mich im Winter 1920 an der Universität Basel immatrikulieren. Bald aber zog es mich zum Studium der Naturwissenschaften, und so hörte ich vom Sommersemester 1921 an Vorlesungen bei den Herren Dozenten: F. Bürki, A. Buxtorf, F. Fichter, A. Hagenbach, H. Hassinger, W. Matthies, H. Mohrmann, H. Preiswerk, F. Rintelen, H. Rupe, C. Schmidt, O. Schuepp, G. Senn, O. Spiess, H. Veillon, H. Zickendraht und F. Zschokke.

Seit dem Herbst 1927 habe ich die Stelle eines Assistenten an der Physikalischen Anstalt der Universität Basel inne.

Die vorliegende Arbeit ist unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach entstanden. Ich möchte nicht versäumen, an dieser Stelle meinen verehrten Herren Lehrern, insbesondere Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach, für ihre vielen Anregungen und Belehrungen zu danken.